

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231924

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl.

C09D183/04
C09D127/12
C09D161/32
C09D175/04
C09D183/10
C09D201/10

(21)Application number : 07-059728

(22)Date of filing : 22.02.1995

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

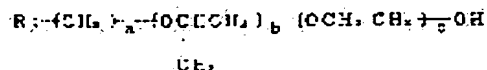
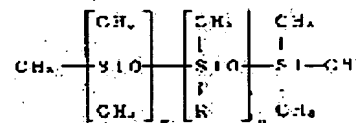
(72)Inventor : MATSUI FUMIO
SUGIZAKI IKUO
MURAKAMI MASATOSHI
KAMOI NORITOSHI
MATSUOKA MASAMI

(54) RESIN COMPOSITION FOR FILM IMPROVED IN SURFACE PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition for a film improved in surface properties, containing an organic resin containing bonds such as organosiloxanes, etc., capable of imparting hydrophilic functions without deteriorating high weather resistance, having low fouling properties and useful as coatings for outdoor uses such as civil engineering.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) 99.6-50 pts.wt. organic resin, having functional groups containing active hydrogens and containing one or more of bonds comprising organosiloxanes, organosilsesquioxanes and fluoroalkylenes in a part of the main chain and/or side chain in a skeletal structure. (B) 0.2-20 pts.wt. polyalkylene silicone copolymer of formula I [R is formula II; (m) is 2-80; (n) is 2-20; (a) is 1-6; (b) is 0-40; (c) is 0-30 and [(b)+(c)] is 1-70] and (C) 0.2-30 pts.wt. cross-linking agent having ≥ 2 reactive groups, reactive with active hydrogens and capable of forming a cross-linked structure in the molecule (e.g. a hexamethylene diisocyanate-based polyisocyanate).

CH₃

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

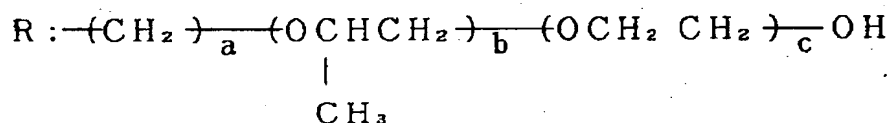
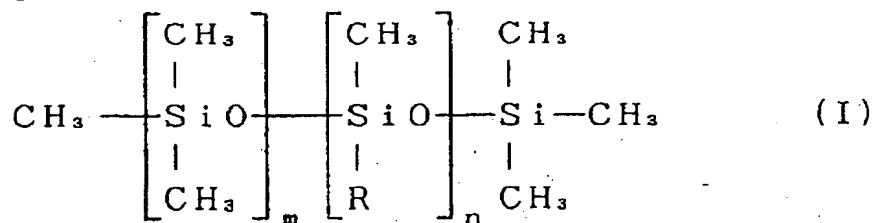
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) the organic resin 99.6 containing a kind of association which has a functional group containing active hydrogen, and becomes some of principal chains of skeletal structure, and/or side chains from the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more - 50 weight sections, and (B) -- a general formula (I) --

[Formula 1]



[, however m are [2-20a of 2-80n] 1-6, 0-40c of b are 0-30, and b+c is the number which are 1-70. (b and c do not become coincidence in 0.) The resin constituent for coats characterized by consisting of the polyalkylene silicone copolymer 0.2 shown by] - the 20 weight sections, and the cross linking agent 0.2 which has in intramolecular two or more reaction radicals which react with (C) active hydrogen and can form the structure of cross linkage - 30 weight sections (total being the 100 weight sections).

[Claim 2] (A) The resin constituent for coats according to claim 1 with which the functional group containing the active hydrogen in the organic resin which is a component is introduced by copolymerization of the vinyl monomer which has an alcoholic hydroxyl group and/or a carboxyl group.

[Claim 3] (B) The resin constituent for coats according to claim 1 with which the polyalkylene silicone copolymer which is a component consists of combination of two or more sorts of polyalkylene silicone copolymers with which oxy-alkylene contents differ.

[Claim 4] (C) The resin constituent for coats according to claim 1 whose reaction radicals of the cross linking agent which contains in intramolecular two or more reaction radicals which react with the active hydrogen which is a component and can form the structure of cross linkage are either isocyanate or a methyol melamine and such combination.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the resin constituent for coats which was excellent in resistance to contamination and weatherability in more detail about a structure or the improved resin constituent for coats to goods.

[0002]

[Description of the Prior Art] Long duration maintenance of the early appearance is carried out, a paint resin ingredient which can protect a base material is desired, and the remarkable rise of a maintenance cost in recent years has it increasingly expected [request / this] in the coating field used for engineering works, construction, a car, etc. from now on to become strong.

[0003] Application expansion is achieved in the field wide range as that to which the appearance of paint resin excellent in the weatherability represented by a fluororesin and acrylic silicone resin meets the social request to the above-mentioned coating. However, as a big trouble, a contamination-resistant weak spot will surface by these resin systems. With an ingredient with the low level of the conventional weatherability, since it is possible with a degradation front face for the pollutant adhering to a front face to also exfoliate, or it repainted comparatively over a short period of time and was obliged to repair, unlike weatherability, the resistance to contamination itself did not become a problem so much until now.

[0004] By the way, intricately, pollutants also differ greatly in the city section, the industrial district, the country area, etc., and the mechanism of contamination on the front face of a paint film has come to be convention-ized by JIS in the phase where the evaluation test method of stain resistance is also examined further variously. Now, although it is required to fully take an area, an application, contamination conditions, etc. into consideration in order to aim at contamination-resistant amelioration, on the other hand, we are anxious about the fall of the weatherability by contamination-resistant amelioration, and the coating with which it is satisfied of both properties enough has not yet appeared.

[0005] Especially we took up preponderantly engineering works and the soiling due to rain trace currently most regarded as questionable in the field of construction, and tackled with the cure wholeheartedly. As a device of this rain trace contamination, a direct pollutant does not come flying and adhere to a wall surface, the pollutant deposited on the superstructure is carried with storm sewage, when forming and flowing down a storm sewage way on a wall surface, it does not generate by depositing in the shape of pinstripes along this storm sewage way, and this dirt is not easily removed by easy rinsing and easy wiping with a damp towel with a damp towel.

[0006] From these knowledge, in order to reduce these dirt generating from a paint film front face, it is thought that the following points are needed.

(1) A paint film side should have the property in which the contact angle over an oily pollutant is high so that a pollutant, especially an oily pollutant do not accumulate on the horizontal plane thru/or inclined plane of a structure and do not adhere at the time of fine weather.

(2) An underwater paint film side should have the property in which the contact angle over an oily pollutant is high so that the dirt of an oily pollutant does not adhere to a paint film during flowing down of the storm sewage which contains a pollutant in case of rainy weather.

(3) a stream fixed at the time of flowing down of storm sewage -- don't build a way but have a property which spreads in homogeneity.

(4) Storm sewage should permeate the interface of the oily pollutant and paint film which once adhered, surface an oily pollutant, and have the surface characteristic which is easy to remove.

[0007] In order to give the above-mentioned function, the common understanding of it being important introducing the element of the conventional water repellence and not only oil repellency but flood nature into a paint film is increasingly carried out as latest research result. (20 7 42 For example, industrial ingredient Vol. No. P 1994)

[0008] Reconciling the function of the good paint film property and hydrophilic property containing weatherability has the approach of making it live together in a monad by making a hydrophilic segment and a hydrophobic segment into block polymer so that it may be a difficult technical technical problem, for example, may be advocated by JP,4-370176,A. To some extent, although the early purpose can be attained, in addition, it is inadequate for solution of stain resistance. Moreover, there is a view using what carried out the graft copolymerization of what compounded the oxy-alkylene of a hydrophilic property in the hydrophobic segment as shown in JP,4-153206,A to the side chain of a polymer molecule. Amelioration of a surface characteristic has not reached the level which still carries out clear [of the early purpose] by this approach, either.

[0009] We chose organic resin which contains a kind of association which becomes some of principal chains with which the weatherability which was excellent as a pace range is accepted, and/or side chains from the ORGANO siloxane, oregano silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more, and it inquired wholeheartedly for the purpose of giving this the above-mentioned function further.

[0010] The manufacture approach of organic resin which introduces a kind of association which becomes some of principal chains of skeletal structure and/or side chains from the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, and two sorts or more has the approach of carrying out radical copolymerization of the vinyl monomer and macro monomer which have the above association, a general-purpose vinyl monomer, and/or the diene monomer to intramolecular.

[0011] The organic resin containing a kind of association which becomes some of principal chains of skeletal structure and/or side chains from the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more has the high energy of these association compared with the usual carbon-carbon bonding, and is understood to be what serves as the track record that this was excellent in the field of weatherability and endurance, and manifests itself.

[0012] However, in the organic resin containing a kind of association which becomes some of these principal chains and/or side chains from the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more, since the surface free energy of this segment is low, on the front face, segregation will be carried out and it is known for these segments orientation and that a front face will become water repellence. In fact, it is reported by the contact angle

over water that it is 90 – 110 degrees.

[0013] To some of principal chains like the above, and/or side chains, by the way, the ORGANO siloxane, As an approach of introducing a hydrophilic radical into organic resin which contains a kind of association which consists of ORGANO silsesquioxane and fluoro alkylene, or two sorts or more for the purpose of amelioration of rain trace stain resistance For example, the thing for which the vinyl monomer which has the oxy-alkylene which is one of the hydrophilic radicals, and a carboxyl group in a side chain is copolymerized, Or by the approach of blending the acrylic copolymer containing this monomer, it became clear that it is very difficult for the segment containing this high hydrophilic radical of surface free energy to sink in the interior of a polymer, and for a front face to demonstrate a hydrophilic property in any case.

[0014]

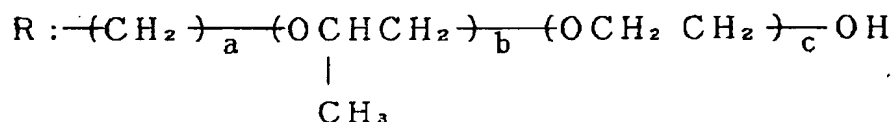
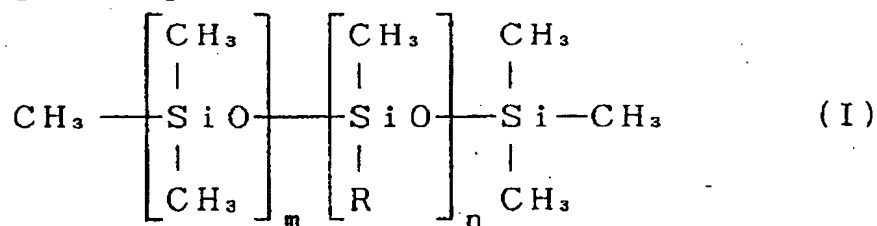
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the resin constituent for coats with which the outstanding weatherability was shown and contamination by a rain trace etc. was improved sharply in the organic resin containing a kind of association which becomes some of principal chains and/or side chains from the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more.

[0015]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining wholeheartedly the resin constituent for coats having the outstanding weatherability and resistance to contamination in view of the trouble of the conventional technique, this invention persons find out what can attain this purpose, and came to complete this invention.

[0016] That is, this invention is [the organic resin 99.6 containing a kind of association which has a functional group containing (A) active hydrogen, and becomes some of principal chains of skeletal structure, and/or side chains from the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more – 50 weight sections, and] the (B) general formula (I).

[Formula 2]



[, however m are [2–20a of 2–80n] 1–6, 0–40c of b are 0–30, and b+c is the number which are 1–70. The polyalkylene silicone copolymer 0.2 shown by] – 20 weight sections, (b and c do not become coincidence in 0.) (C) The resin constituent for coats characterized by consisting of a cross linking agent 0.2 which has in intramolecular two or more reaction radicals which react with active hydrogen and can form the structure of cross linkage – the 30 weight sections (total being the 100 weight sections), (A) The resin constituent for coats with which the functional group containing the active hydrogen in the organic resin which is a component is introduced by copolymerization of the vinyl monomer which has an alcoholic hydroxyl group and/or a carboxyl group, (B) The resin constituent for coats with which the polyalkylene silicone copolymer which

is a component consists of combination of two or more sorts of polyalkylene silicone copolymers with which oxy-alkylene contents differ, (C) the reaction radical of the cross linking agent which contains in intramolecular two or more reaction radicals which react with the active hydrogen which is a component and can form the structure of cross linkage The above-mentioned purpose was attained by developing the resin constituent for coats which are either isocyanate or a methylol melamine and such combination.

[0017] It is also possible to introduce with means, such as a macromolecule reaction which makes the functional group which can copolymerize and use the vinyl monomer which has functional groups, such as a carboxyl group, an amino group, a thiol group, and a silanol group, in order to introduce the functional group which has active hydrogen into the organic resin of the (A) component of this invention, and has active hydrogen by hydrolysis, oxidation reduction addition, etc. generate. Among these, especially copolymerization of the vinyl monomer which has the ORGANO siloxane, the ORGANO silsesquioxane or the fluoro alkylene and the alcoholic hydroxyl group, and/or carboxyl group which have a radical polymerization nature partial saturation radical is desirable.

[0018] As an example of the vinyl monomer which has a carboxyl group 2-methacryloiloxy-ethyl phthalic acid, 2-acryloyloxyethyl phthalic acid, 2-methacryloiloxy-ethyl succinic acid, 2-acryloyloxyethyl succinic acid, An acrylic-acid dimer, 2-methacryloyloxy ethylhexahydrophthalic acid, 2-acryloyloxyethylhexahydrophthalic acid, a methacrylic acid, As an example of the unsaturated carboxylic acid which has polymerization nature vinyl groups, such as an acrylic acid and an itaconic acid, and the vinyl monomer containing an alcoholic hydroxyl group Acrylic-acid hydroxyethyl, methacrylic-acid hydroxyethyl, acrylic-acid hydroxypropyl, Methacrylic-acid hydroxypropyl, hydroxyethyl vinyl ether, Hydroxypropyl vinyl ether, hydroxy butyl vinyl ether, Hydroxy pentyl vinyl ether, ethylene glycol monoallyl ether, diethylene glycol monoallyl ether, triethylene glycol monoallyl ether, etc. can be mentioned.

[0019] The following approaches can illustrate to introduce association which becomes some of principal chains of the skeletal structure of the organic resin of the (A) component in this invention, and/or side chains from the ORGANO siloxane or ORGANO silsesquioxane. One of them is the approach of forming the organic resin of the (A) component by the vinyl monomer etc. and copolymerization of the others which constitute the organic resin of the (A) component using what has functional groups, such as a vinyl group, in some of principal chains of the ORGANO siloxane or ORGANO silsesquioxane, or side chains. Other approaches prepare beforehand the so-called macromolecule initiator (for example, science, industry, 68 (3), 98 - 106 (1994) reference) by the initiator which contains the ORGANO siloxane or ORGANO silsesquioxane association, and azo association in the same intramolecular, and have the approach of carrying out radical copolymerization using this initiator.

[0020] as the side chain radical of the ORGANO siloxane which constitutes some of principal chains of skeletal structure, and/or side chains for the organic resin of the (A) component in this invention, or ORGANO silsesquioxane association -- the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-8, and/or the aryl group of the carbon atomic numbers 6-8 -- good -- especially -- the content of a methyl group -- more than 50 mol % -- a certain thing is desirable from a viewpoint of endurance. Endurance, especially weatherability fall and a carbon atomic number stops agreeing for the purpose of this invention in the alkyl group of said more than, and an aryl group.

[0021] the number average molecular weight (M_n) of the ORGANO siloxane contained in some of principal chains of the skeletal structure of the organic resin of the (A) component in this

invention, or side chains, or ORGANO silsesquioxane -- 300-100,000 -- it is 500-20,000 preferably. If weatherability falls [Mn] especially less than by 300 and Mn exceeds 100,000, compatibility with other vinyl monomers which constitute the organic resin of the (A) component will fall, and manufacture of a uniform constituent will become difficult.

[0022] Although it is usually a silanol group or an alkoxy group, the end of the ORGANO siloxane which constitutes some of principal chains of the skeletal structure of the organic resin of the (A) component in this invention or side chains, or ORGANO silsesquioxane may be used after trimethylsilylation etc. carries out capping processing of this depending on an application.

[0023] 0.2 to 30% of the weight, the content for the ORGANO siloxane contained in some of principal chains of the skeletal structure of the organic resin of the (A) component in this invention or side chains or an ORGANO silsesquioxane bond part is 0.5 - 20 % of the weight preferably, and if less than 0.2 % of the weight of weatherability is [the content] insufficient and it exceeds 30 % of the weight, it will become inadequate in respect of the mechanical strength of a coat.

[0024] The following approaches can illustrate to introduce association which becomes some of principal chains of the skeletal structure of the organic resin of the (A) component in this invention, or side chains from fluoro alkylene. One is the approach of copolymerizing compounds, such as vinyl fluoride, vinylidene fluoride, 3 fluoride-salt-ized ethylene, and tetrafluoroethylene, with other vinyl monomers which constitute the organic resin of the (A) component. In the coating field, 3 fluoride-salt-ized ethylene and tetrafluoroethylene are desirable especially in respect of weatherability especially. It is the approach of copolymerizing the monomer which has a perfluoroalkyl radical or a perfluoro alkenyl radical at the end as other approaches, and has an ethylene nature double bond in the other end with other vinyl monomers which constitute the organic resin of the (A) component.

[0025] If the content of the fluorine contained in some of principal chains of the skeletal structure of the organic resin of the (A) component in this invention or side chains is 2 - 20 % of the weight preferably, and especially less than 0.2 % of the weight is insufficient [the content] in respect of weatherability 0.2 to 30% of the weight, when the ORGANO siloxane or ORGANO silsesquioxane is not contained but only a fluorine is contained, and it exceeds 30 % of the weight, although stated later, un-arranging [of dissatisfied **] will arise [grant of a hydrophilic function].

[0026] The following can illustrate as other vinyl monomers other than the vinyl monomer which has the active hydrogen radical which constitutes the organic resin of the (A) component in this invention. Of course, this invention is not limited to these instantiation monomers at all. A methyl acrylate, a methyl methacrylate, an ethyl acrylate, ethyl methacrylate, Acrylic-acid propyl, methacrylic-acid propyl, butyl acrylate, methacrylic-acid butyl, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Acrylic-acid lauryl, methacrylic-acid lauryl, acrylic-acid stearyl, Acrylic-acid cyclohexyl, cyclohexyl methacrylate, acrylic-acid isobornyl, Ester of acrylic acids, such as methacrylic-acid isobornyl and stearyl methacrylate, or a methacrylic acid, and the monohydric alcohol of the carbon atomic numbers 1-22; Ethylene, The alpha olefins like a propylene, an isobutylene, and a butylene -1; Ethyl vinyl ether, The vinyl ether like isobutyl vinyl ether, butyl vinyl ether, and cyclohexyl vinyl ether; Vinyl acetate, The fatty-acid vinyl ester like lactic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, isobutyric-acid vinyl, caproic-acid vinyl, PIBARIKKU acid vinyl, and caproic-acid vinyl; the vinyl monomer of others, such as styrene, vinyltoluene, alpha methyl styrene, and acrylonitrile, etc. is mentioned.

[0027] In the (A) component of this invention, the ratio of weight % of the component containing

a kind of association which consists of the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more, the vinyl monomer which has an active hydrogen radical, and other vinyl monomers is 0.2–30:0.2–30:99.6–40, it is 2–20:2–20:96–60 preferably, and total is 100.

[0028] At less than 0.2 % of the weight, weatherproof being [which is made into the purpose of this invention] discovered of the component containing a kind of association which consists of the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more becomes dissatisfied. If it exceeds 30 % of the weight, grant of a hydrophilic function not only becomes dissatisfied, but the maldistribution effectiveness on the front face of a paint film of the component of a general formula (I) will become inadequate, and compatibility with other vinyl monomers will become difficult. The vinyl monomer which has an active hydrogen radical becomes insufficient [less than 0.2 % of the weight / the crosslinking density of a paint film], and the kinetic property of a paint film becomes dissatisfied. Since crosslinking density will become high too much on the other hand if it exceeds 30 % of the weight, the imitation nature and impact strength of a paint film to base material deformation fall. If other vinyl monomers exceed 99.6 % of the weight, the weatherproof manifestation made into the purpose of this invention will become dissatisfied. At less than 40 % of the weight, it becomes difficult to design the paint film physical properties (reinforcement, abrasiveness, adhesion, etc.) made into the purpose of this invention with sufficient balance in respect of a copolymerization presentation.

[0029] The polyalkylene silicone copolymer which is used as a (B) component in this invention and which is shown by the general formula (I) has the structure which the aliphatic series polyether combined with the side chain of reactant silicone oil, takes specific higher order structure in the resin constituent for coats in this invention, and exposes it to a coat front face in part, and it is guessed that the surface characteristic of a coat is governed. And although it could not be under examination wholeheartedly about this higher order structure and was not yet able to clarify, since the contact angle over water falls notably by blending this polymer, it is thought that the hydrophilic radical is unevenly distributed near a front face.

[0030] In a general formula (I), it is 10–60 preferably, and or less by two, if it is difficult 2–80, and to make the thing of the structure of a general formula (I) unevenly distributed near a front face and they exceed 80 on the other hand, water repellence will become in use and the effectiveness of a hydrophilic property will not discover m. It is 3–10 preferably, and less than by two, if the function of a hydrophilic property is not enough and exceeds 20, it will become difficult to be 2–to be 20, and that it is unevenly distributed near a front face, and it will become dissatisfied too functioning [of a hydrophilic property] n. In a general formula (I), a is 1–6, and if less than 1 and 6 are exceeded, the problem of endurance will produce it. In a general formula (I), it is 0–10 preferably, and if 40 is exceeded, it will become difficult to be 0–to be 40, and that it is unevenly distributed in a front face, and it will become dissatisfied functioning [of a hydrophilic property] b. It is 0–20 preferably, and if 30 is exceeded, it will become difficult to be 0–to be 30, and that it is unevenly distributed in a front face, and it will become dissatisfied functioning [of a hydrophilic property] c. moreover, b+c -- 1–70 -- it is 1–30 preferably and the function of a hydrophilic property is hardly discovered or less by one.

[0031] the number average molecular weight of the polyalkylene SHIRIKON copolymer shown by the general formula (I) -- 300–100,000 -- it is 500–30,000 preferably. If the effectiveness of the hydrophilic grant less than by 300 is not enough and exceeds 100,000, being [of an endurance **** hydrophilic property] discovered of number average molecular weight will become the formation of higher order structure made into the purpose of this invention is difficult, and

dissatisfied.

[0032] In addition, although the oxy-isopropanal pyrene radical and the oxyethylene radical are indicated by the format of a block polymer in the general formula (I), you may be a random polymer or the block polymer which made sequence reverse. Moreover, in this invention, the following is illustrated as a bridge formation sexual response radical which is the compound contained two or more pieces in intramolecular, and can form such the structure of cross linkage as a cross linking agent which reacts with the active hydrogen which is the (C) component, and can form the structure of cross linkage. An epoxy group, an isocyanate radical, a methylol melamine radical, an oxazoline radical, an acyl carver mate radical, a beta-hydroxy carver mate radical, the methylol-ized amino group, an acetal radical, an amide glycolate ether group, an acetoacetoxy group, or an acid-anhydride radical. Among these, an isocyanate radical and especially a methylol melamine radical are desirable. (C) As a component, you may be two or more sorts of compounds.

[0033] In this invention, the ratio of each weight % of the (A) component, the (B) component, and the (C) component is 99.6-50:0.2-20:0.2-30 preferably, and the total is 100. (A) If a component exceeds 99.6 % of the weight, grant of the hydrophilic function to the paint film side which is one of the purposes of this invention will become dissatisfied. At less than 50 % of the weight, it becomes difficult to design the well-balanced paint film physical properties, such as reinforcement and adhesion, in respect of an ingredient presentation. (B) At less than 0.2 % of the weight, it becomes dissatisfied giving [of the hydrophilic function to a paint film side] a component. If it exceeds 20 % of the weight, since the compatibility between components is also lost, it not only becomes difficult to design with the well-balanced paint film physical-properties ingredient, but milkiness of a paint film will take place and the smooth nature of a paint film and image clarity will become dissatisfied. (C) A component turns into that less than 0.2 % of the weight of the crosslinking density of a paint film is insufficient, and the kinetic property of a paint film becomes dissatisfied. On the other hand, since crosslinking density will become high too much if it exceeds 30 % of the weight, the imitation nature and impact strength to base material deformation fall.

[0034] In this invention, while heightening the effectiveness of the hydrophilic grant by the (B) component further, in order to make the effectiveness durable, it is desirable to take the following approaches. One of them is using as a polyalkylene silicone copolymer combining two or more sorts of polyalkylene silicone copolymers with which oxy-alkylene contents' differ, and n (b+c) uses it combining less than 30 and the thing exceeding 30. It uses combining less than 15 thing and the thing exceeding 30 more preferably. The level of a hydrophilic property will also improve rather than the time of using only one kind of polyalkylene silicone copolymer by carrying out like this, the durability of the hydrophilic property when performing durability test will also be raised, and it is guessed that formation of the higher order structure described previously is promoted more.

[0035] It is possible to use it for the resin constituent for coats of this invention as the so-called coating constituent which added an extender, a thickener, the color pigment, the ultraviolet ray absorbent, the antioxidant, the defoaming agent, etc. Moreover, it faces using the above resin constituents, and if , in order to close workability, various kinds of solvents or reactant diluents can also be used together. The aromatic hydrocarbon like the ketones like alcohol, such as propanol and a butanol, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone as a solvent, ethylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, ether like ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethyl acetate, the ester like butyl acetate, toluene,

and a xylene is mentioned. Of course, these solvents may mix and use two or more sorts.

[0036] Although the resin constituent for coats of this invention can be used also as a molding ingredient and a raw material of sheets, it is useful especially as coating of front faces, such as goods, a car, and a building, and base resin for coatings. What is necessary is just to select the suitable bridge formation / hardening approach and bridge formation / hardening conditions according to the class of the functional group and cross linking agent which contain active hydrogen in carrying out three-dimensions hardening of the resin constituent at this time. If 2 or 3 examples are given, the functional group containing active hydrogen will be an alcoholic hydroxyl group, if a cross linking agent is the poly isocyanate, both the ordinary temperature of 2 liquid or heat hardening can be chosen, and it becomes heat hardening when a cross linking agent is a methylol melamine. Moreover, a bridge formation sexual response radical is a carboxyl group, and if a cross linking agent is epoxy, it will become the heat hardening method of 1 liquid or 2 liquid.

[0037]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to the following example. In addition, each physical-properties value in an example and the example of a comparison was measured according to the following approach.

[0038] (Measuring method)

The pencil scratch test machine for [surface hardness] coatings is used, and it is JIS. It measured according to K5401.

[Weatherability] JIS According to the convention of B7753, the carbon arc sunshine weather meter trial was performed. The front face of the specimen of 2000 hours after was observed, and comparison observation was carried out with the thing before a trial, and it evaluated. While the [waterproof] test piece was immersed into 80-degree C water and observing the condition of the front face of 24 hours after, the half-life of a surface-electrical-resistance value and a band electrical potential difference was measured.

the Public Works Research Institute, the [contamination-resistant] Ministry of Construction Mr. piece Waki -- ** -- the collection of the 16th steel-structure paint technical debate drafts -- it carried out according to the test method reported to 21 pages (1993). When an outline test method is introduced, the dimension 100mmx200mm painted test piece front face is made to flow down 30 times, and is made to dry first the standard contamination liquid for a trial in which a presentation is shown below at 40 degrees C as pretreatment for 6 minutes using the testing machine specified to JSTMJ7602T-1992. Subsequently, the lightness difference (ΔL^*) of a test piece is measured for flowing down and desiccation after 10 cycle *****.

It measured using [contact angle over water] contact angle meter CA-DTA (consonance interface science incorporated company make).

[0039] (Composition of A component)

gamma and METAKURIROKISHIRU propyl TORIMEKISHI silane 50g (0.2 mols), methyl TORIE toxin run 445g (2.5 mols), phenyltrimethoxysilane 20g (0.1 mols), 0.002 mols of hydrochloric acids, and 108g (six mols) of water were taught to the 2l. flask which attached [composition of methacrylic reactivity poly methyl silsesquioxane] thermometer, churning equipment, and a reflux condenser, and it held for 3 hours, having carried out the temperature up of the temperature in a flask, and agitating it to 60 degrees C. Then, after carrying out the temperature up to 70 degrees C and making it react for 1 hour, 0.004 mols of KOH water solutions were dropped, after making it react for further 2 hours, it neutralized, and when a solvent, water, etc.

were removed after removing the ionic matter using the rotary evaporator using water and toluene, the viscous liquid whose viscosity of 25 degrees C is 1450cps was obtained quantitatively.

[0040] The GPC curve of this thing serves as a single peak, and the residual peak originating in a monomer is not seen at all. Therefore, it was expected that copolycondensation of the monomer was carried out completely, and the mole ratio of the methyl group of a side chain, gamma-methacryloxypropyl radical, and a phenyl group originated in the raw material mole ratio, and was 25:2:1.

[0041] Moreover, when the molecular weight (M_n) by vapor pressure measurement is 3200 and this thing was computed from this and the measurement data based on silanizing, the total quantity of a side chain, and the hydroxyl group of an end and an ARUKOKIN radical was 5.4 per monad. Then, it silanized by [as being the following] so that the side chain of isolation and the total quantity of the hydroxyl group of an end and an alkoxy group might become 1.3 pieces. The constant rate of a liquid with the viscous above was taken, the specified quantity of hexa methyl disiloxane and a small amount of hydrochloric acid were added, it was made to react by 50 degrees C and pH4 for 2 hours, and same purification actuation mentioned above after neutralization was performed, and the poly methyl silsesquioxane which has the vinyl group used for this invention was obtained. Let this be Polymer P.

[0042] The following constituents were put into the 2l. flask which attached [composition of (A)-I component] thermometer, churning equipment, and a reflux condenser, and when you made it react among a nitrogen air current for 5 hours, flowing back (85 degrees C), the conversion by the gel bar MIESHON chromatography (GPC) became 99%.

Polymer P Five weight sections methyl methacrylate 21 weight sections n-butyl methacrylate Eleven weight sections 2-ethylhexyl acrylate Eleven weight sections methacrylic-acid hydroxyethyl A 12 weight sections t-butyl dodecane thiol Two weight sections azobisisobutyronitril One weight section ethyl acetate 70 weight ***** was carried out and the polymer A-1 of number average molecular weight 19,000 and weight average molecular weight 75,000 was obtained. This distribution (weight average molecular weight/number average molecular weight) is fairly large as compared with the data of the usual polymer, as that reason, the above-mentioned polymer P is two functionality on an average, and ORGANO silsesquioxane is presumed in a polymer that there are many nothing and things which have taken near structure reticulated as a whole mainly in the bridged structure.

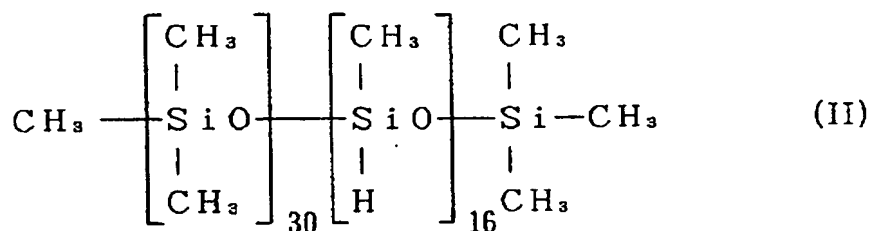
[0043] In composition of (composition A) -1 component, the polymer A-2 of number average molecular weight 13,000 and weight average molecular weight 58,000 was obtained by the same actuation as composition of (A) -1 component, and formula except changing to Polymer P and using both-ends methacrylic denaturation dimethyl organopolysiloxane (Shin-Etsu Chemical X-22-164B molecular weight 3200). [[composition of (A) -2 component]]

[0044] The [(A) -3 component] marketing fluoro resin was used. (Asahi Glass Lumiflon LF-200) This thing is the copolymer of fluoro ethylene and vinyl ether, a hydroxyl value is 32 (mgKOH/g and varnish), and number average molecular weight is about 8,000 weight average molecular weight 19,000.

[0045] (Composition of B component)

They are xylene 80g and a general formula (II) to the 0.5l. flask which attached [(B) Composition of component] thermometer, churning equipment, and a reflux condenser.

[Formula 3]



It was alike and organopolysiloxane 100g (0.031 mols) of structure as shown, and allyl alcohol 28.8g were put in, and it held for 3 hours, having carried out the temperature up of the temperature in a flask, and agitating it to 60 degrees C, using platinum as a catalyst. Subsequently, this thing is moved to the 0.5l. autoclave made from stainless steel which attached a thermometer, churning equipment, and a reflux condenser. After blowing oxyethylene 175g after adding triethylamine 0.5g, and making it react for 60 degree-Cx 1.5 hours, remove a solvent using an evaporator and it sets to a general formula (I). Polyalkylene silicone B-1 which is m= 30, n= 16, a= 3, b= 0, and c= 8 was compounded. Moreover, the reaction mole ratio of a raw material etc. was changed using the same technique, and the various alkylene silicone from B-2 to B-11 as shown in Table 1 was compounded.

[0046] (C component)

[(C) -1 component]

Hexamethylene di-isocyanate system poly isocyanate SUMIJURU N-3500 (Sumitomo Bayer product)

[(C) -2 component]

Butanol denaturation melamine resin you van 61 (Mitsui Toatsu Chemicals product)

[0047] After paint, it was left for three days at the room temperature, and the base material was created so that desiccation thickness might be set to 20 micrometers to the steel plate (0.8mm thickness) which carried out example 1 zinc-phosphate processing in a white enamel urethane resin coating (an urethane color, SK Kaken, Inc. product). Next, the following component was mixed to homogeneity, and 50 degrees C and heat hardening of 2 hours were performed after neglect at the room temperature after paint one whole day and night so that the thickness after desiccation might become 20 micrometers on an above-mentioned base material front face.

A polymer A-1 47 weight sections The polyalkylene silicone copolymer B-2 Three weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections A hardening accelerator A dibutyl tin JIRAU rate 0.1 weight section Butyl acetate 20 weight sections Xylene The performance-evaluation result of the hardening coat of 20 weight **** is shown in Table 2.

[0048] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example 2 example 1 as the following presentation. The performance-evaluation result of this hardening coat is shown in Table 2.

A polymer A-2 The 46.5 weight sections The polyalkylene silicone copolymer B-1 Three weight sections Polyalkylene silicone copolymer B-3 The 0.5 weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections Hardening accelerator Dibutyl tin JIURETO The 0.1 weight sections Butyl acetate 20 weight sections Xylene 20 weight sections [0049] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example 3 example 1 as the following presentation. The

performance-evaluation result of this hardening coat is shown in Table 2.

A polymer A-3 47 weight sections The polyalkylene silicone copolymer B-6 Three weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections A hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The 0.1 weight sections Butyl acetate 20 weight sections Xylene 20 weight sections [0050] 250 degrees C and heat hardening for 2 minutes were performed on the example 4 stainless-steel ** (SUS-304 or 0.6mm thickness) front face after paint so that the thickness after desiccation might be set to 20 micrometers in the coating which mixed the following component to homogeneity.

A polymer A-1 The 56.5 weight sections The polyalkylene silicone copolymer B-4 Three weight sections Polyalkylene silicone copolymer B-5 The 0.5 weight sections Cross linking agent (C) -2 Ten weight sections Hardening accelerator Para toluenesulfonic acid The 0.1 weight sections ERIREN glycol monobutyl ether 15 weight sections Cyclohexanone The performance-evaluation result of the hardening coat obtained according to 15 weight sections examples is shown in Table 2.

[0051] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example of comparison 1 example 1 as the following presentation.

Polymer A-1 50 weight sections Polyalkylene silicone copolymer B-2 The 0.05 weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections Hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The performance-evaluation result of the hardening coat of 0.1 weight **** is shown in Table 2.

[0052] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example of comparison 2 example 1 as the following presentation.

A polymer A-1 50 weight sections Polyalkylene silicone copolymer B-2 The 0.05 weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections Hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The 0.1 weight section Butyl acetate 20 weight sections A xylene The contact angle over the water of the hardening coat of 20 weight **** was as high as 99 degrees, it was almost equal to 99 contact angles in case a polyalkylene silicone copolymer is not included, and the polyalkylene silicone copolymer compound effectiveness was not accepted.

[0053] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example of comparison 3 example 1 as the following presentation.

A polymer A-1 The 39.5 weight sections The polyalkylene silicone copolymer B-2 15 weight sections Cross linking agent (C) -1 The 8.5 weight sections Hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The 0.1 weight section Butyl acetate 20 weight sections xylene The hardening coat of 20 weight **** had a problem in adhesion with a base material, and since the coat had exfoliated from the substrate when it is immersed in a phase, i.e., 80 degrees C, for 2 hours while having been a waterproof trial, it stopped measurement of other coat housings.

[0054] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example of comparison 4 example 1 as the following presentation.

A polymer A-1 47 weight sections The polyalkylene silicone copolymer B-7 Three weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections Hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The 0.1 weight section Butyl acetate 20 weight sections A xylene The contact angle over the water of the hardening coat of 20 weight **** was as high as 99 degrees, it was equal to 99 contact angles in case a polyalkylene silicone copolymer is not included, and the

polyalkylene silicone copolymer compound effectiveness was not accepted at all.

[0055] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and treatment except [all] considering the finishing paint film component in example of comparison 5 example 1 as the following presentation.

A polymer A-1 47 weight sections The polyalkylene silicone copolymer B-8 Three weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections Hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The 0.1 weight section Butyl acetate 20 weight sections A xylene With 52 degrees, although the contact angle over the water of the hardening coat of 20 weight **** was low, it became as high as 92 degrees after the water resistant test, alkylene silicone was only carrying out separation segregation to the front face, and since it became clear that there was no endurance of a coat, measurement of other coat physical properties was stopped.

[0056] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example of comparison 6 example 1 as the following presentation.

A polymer A-1 47 weight sections The polyalkylene silicone copolymer B-9 Three weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections A hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The 0.1 weight sections Butyl acetate 20 weight sections A xylene The contact angle over the water of the hardening coat of 20 weight **** was as high as 98 degrees, it was almost equal to 99 contact angles in case a polyalkylene silicone copolymer is not included, and the polyalkylene silicone copolymer compound effectiveness was not accepted at all.

[0057] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example of comparison 7 example 1 as the following presentation.

A polymer A-1 47 weight sections Polyalkylene silicone copolymer B-10 Three weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections A hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The 0.1 weight sections Butyl acetate 20 weight sections A xylene The contact angle over the water of the hardening coat of 20 weight **** was as high as 97 degrees, it was almost equal to 99 contact angles in case a polyalkylene silicone copolymer is not included, and the polyalkylene silicone copolymer compound effectiveness was not accepted at all.

[0058] The hardening coat was obtained by the same actuation as an example 1, and formula except [all] considering the finishing paint film component in example of comparison 8 example 1 as the following presentation.

A polymer A-1 47 weight sections Polyalkylene silicone copolymer B-11 Three weight sections Cross linking agent (C) -1 Ten weight sections A hardening accelerator Dibutyl tin JIRAU rate The 0.1 weight sections Butyl acetate 20 weight sections A xylene The contact angle over the water of the hardening coat of 20 weight **** was as high as 96 degrees, it was almost equal to 99 contact angles in case a polyalkylene silicone copolymer is not included, and the polyalkylene silicone copolymer compound effectiveness was not accepted at all.

[0059]

[Table 1]

試作したアルキレンシリコーンの性状

	樹脂No.	m	n	a	b	c	n (b+c)	OH価 mgKOH/g	Mn
実施例	B-1	30	16	3	0	8	128	91	9800
	B-2	60	4	3	30	10	160	32	7000
	B-3	40	6	3	0	2	12	78	4300
	B-4	20	2	3	12	0	24	35	3200
	B-5	40	4	3	12	0	48	36	6300
	B-6	10	3	3	0	20	60	44	3800
比較例	B-7	100	80	3	12	20	2560	31	143000
	B-8	100	1	3	0	9	9	7	8000
	B-9	0	30	3	0	10	300	100	16800
	B-10	20	4	3	50	0	200	47	4800
	B-11	20	4	3	0	40	160	62	3600

[0060]

[Table 2]

硬化被膜の性能評価試験の結果

	(A) 有機樹脂	(B) シリコーン共重合体	(c) 硬化剤	表面鉛筆硬度	耐候性 2000hr後評価	耐水性	水に対する 接触角	耐汚染性 ΔL
実施例1	A-1	B-2	C-1	H	異常無し	良好	79	4.0
実施例2	A-2	B-1+B-3	C-1	H	異常無し	良好	75	3.2
実施例3	A-3	B-6	C-1	H	異常無し	良好	77	3.5
実施例4	A-1	B-4+B-5	C-2	2H	異常無し	良好	78	3.8
比較例1	A-1	B-2	C-1	H	異常無し	良好	99	10.5

[0061]

[Effect of the Invention] Without spoiling the high weatherability which is the original description to the organic resin which contains a kind of association which consists of the ORGANO siloxane, ORGANO silsesquioxane, and fluoro alkylene, or two sorts or more with the resin constituent for coats of this invention, a hydrophilic function can be given and it becomes possible to also make the description of low stain resistance provide as the result. Therefore, applying to the coating of outdoor-type ways, such as engineering works, construction, and a car, widely especially can expect the resin constituent for coats of this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231924

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMU		C 0 9 D 183/04	PMU
127/12	P F J		127/12	P F J
161/32	PHK		161/32	PHK
175/04	PHP		175/04	PHP
183/10	PMV		183/10	PMV
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-59728	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月22日	(72) 発明者	松井 二三雄 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	杉崎 郁夫 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	村上 正敏 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 菊地 精一 最終頁に続く

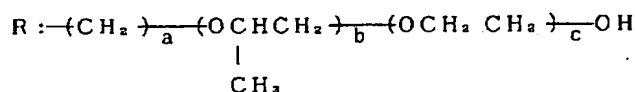
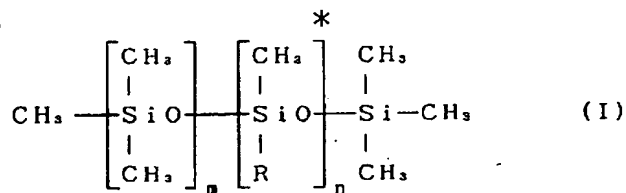
(54) 【発明の名称】 表面性状が改良された被膜用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合を含有する有機樹脂において、優れた耐候性を示しかつ雨筋等による汚染が大幅に改良された被膜用樹脂組成物の提供。

* 【構成】 (A) 活性水素を含む官能基を有し、かつオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレン結合を含有する有機樹脂99.6~50重量部と、(B) 一般式(I)

【化1】



で示されるポリアルキレンシリコーン共重合体0.2~20重量部と、(C) 架橋剤0.2~30重量部(総和

が100重量部)とからなる被膜用樹脂組成物。

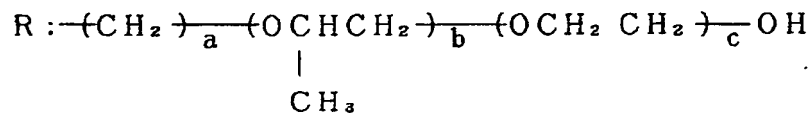
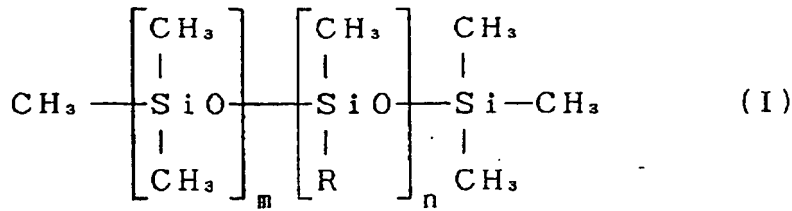
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性水素を含む官能基を有し、かつ骨格構造の主鎖および／または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロア*

* ルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有する有機樹脂99.6～50重量部と、(B) 一般式(I)【化1】



【但し、mは2～80、nは2～20、aは1～6であり、またbは0～40、cは0～30であり、かつb+cは1～70であるような数である。(b、cは同時に0とはならない。)】で示されるポリアルキレンシリコン共重合体0.2～20重量部と、(C) 活性水素と反応して架橋構造を形成しうるような反応基を分子内に2個以上有する架橋剤0.2～30重量部(総和が100重量部)とからなることを特徴とする被膜用樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分である有機樹脂中の活性水素を含む官能基がアルコール性水酸基および／またはカルボキシル基を有するビニルモノマーの共重合により導入されている請求項1に記載の被膜用樹脂組成物。

【請求項3】 (B) 成分であるポリアルキレンシリコン共重合体がオキシアルキレン含有量の異なる二種以上のポリアルキレンシリコン共重合体の組み合わせからなる請求項1に記載の被膜用樹脂組成物。

【請求項4】 (C) 成分である活性水素と反応して架橋構造を形成しうるような反応基を分子内に2個以上含有する架橋剤の反応基が、イソシアネートまたはメチロールメラミンのいずれか、またはこれらの組み合わせである請求項1に記載の被膜用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は構築物または物品に対する改良された被膜用樹脂組成物に関し、更に詳しくは耐汚染性と耐候性にすぐれた被膜用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 土木、建築、車両などに用いられる塗料分野においては、初期の外観を長時間維持し、基材を保護しうるような塗料用樹脂材料が望まれており、近年のメンテナンスコストの顕著な上昇は今後ますますこの要請が強くなることを予想される。

【0003】 フッ素樹脂やアクリルシリコン樹脂に代表される耐候性に優れた塗料用樹脂の登場は、前述の塗

料に対する社会的要請に沿うものとして、広範囲な分野で応用展開が図られている。ところが大きな問題点として、これらの樹脂系では耐汚染性における弱点が浮上してくることとなった。従来の耐候性のレベルが低い材料では、劣化表面とともに、表面に付着した汚染物質も剥落することが可能であり、あるいは比較的短期に塗り替え補修を余儀なくされていたために、これまで耐候性とは異なり、耐汚染性自体がさほど問題にはならなかった。

【0004】 ところで、塗膜表面の汚染のメカニズムは複雑であり、また汚染物質も都市部、工業地域、田園地域等で大きく異なっており、更に汚染性の評価試験方法もまた種々検討されている段階でJIS規格に規定化されるに至っていない。さて耐汚染性の改良を図るには、地域や用途、汚染条件などを充分に考慮することが必要であるが、一方耐汚染性の改良による耐候性の低下が懸念され、双方の特性を充分満足する塗料はいまだ登場していない。

【0005】 我々は特に土木、建築の分野で最も問題視されている雨筋汚れを重点的に取り上げ、その対策に鋭意取り組みを行なった。この雨筋汚れの機構としては、壁面に直接汚染物質が飛来、付着するのではなく、上部構造物に堆積した汚染物質が雨水により運ばれ、壁面に雨水路を形成して流下するとき、該雨水路に沿って縦溝状に堆積することにより発生するものであり、この汚れは簡単な水洗や水拭きでは容易に除去されない。

【0006】 これらの知見より、塗膜表面からこれらの汚れ発生を低減するためには、以下の点が必要となると考えられる。

(1) 晴天時に汚染物質、特に油性汚染物質が構築物の水平面ないし傾斜面へ堆積、付着しないよう塗膜面は油性汚染物質に対する接触角が高い性質を有すること。

(2) 雨天時に汚染物質を含む雨水の流下中に、油性汚染物質の汚れが塗膜に付着しないよう、水中における塗膜面は油性汚染物質に対する接触角が高い性質を有する

20

30

40

50

こと。

(3) 雨水の流下時に一定の流水路をつくらず、均一に広がるような性質を有すること。

(4) 一旦付着した油性汚染物質と塗膜との界面に雨水が浸透し、油性汚染物質を浮上させ、除去しやすい表面特性を有すること。

【0007】上記の機能を付与するには、塗膜に従来の撥水性、撥油性のみでなく、浸水性の要素を導入することが重要であることが最近の研究成果として共通理解されるようになってきている。(例えば、工業材料Vol. 42, No. 7, P20, 1994)

【0008】耐候性を含む良好な塗膜特性と親水性の機能とを両立させることは難しい技術課題であり、例えば特開平4-370176に提唱されるように、親水性セグメントと疎水性セグメントをブロックポリマーとして一分子中に共存させる方法がある。ある程度、初期の目的を達成しうるものの、なお汚染性の解決には不十分である。また特開平4-153206に示されるように疎水性セグメント中に親水性のオキシアルキレンを複合したものをポリマー分子の側鎖にグラフト共重合したものを利用する考え方がある。この方法でも表面特性の改良は未だ初期の目的をクリアするレベルには到達していない。

【0009】我々はベースレンジとしては優れた耐候性が認められている主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オリガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有するような有機樹脂を選択して、これに更に上記機能を付与することを目的とし、鋭意検討を行なった。

【0010】骨格構造の主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を導入するような有機樹脂の製造方法は、例えば分子内に上記のような結合を有するビニルモノマー、マクロモノマーと汎用のビニルモノマーおよび/またはジエンモノマーとをラジカル共重合する方法がある。

【0011】骨格構造の主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有する有機樹脂は、これらの結合のエネルギーが通常の炭素・炭素結合に比べて高く、このことが耐候性、耐久性の面で優れた実績となって顕現するものと理解さ

れている。

【0012】しかしながら、これら主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有する有機樹脂においては、該セグメントの表面自由エネルギーが低いために、これらセグメントが表面に配向、偏折することとなり、表面が撥水性になることが知られている。事実、水に対する接触角では90~110度であることが報告されている。

10 【0013】ところで、上記の如き主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有する有機樹脂に、雨筋汚染性の改良を目的として親水性基を導入する方法として、例えば側鎖に親水性基の一つであるオキシアルキレンやカルボキシル基を有するビニルモノマーを共重合することや、または該モノマーを含むアクリル系共重合体をブレンドする方法では、いずれの場合でも表面自由エネルギーの高い該親水性基を含むセグメントがポリマー内部に沈み込み、表面が親水性を発揮することは極めて困難であることが判明した。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有する有機樹脂において、優れた耐候性を示しかつ雨筋等による汚染が大幅に改良された被膜用樹脂組成物を提供することを目的とする。

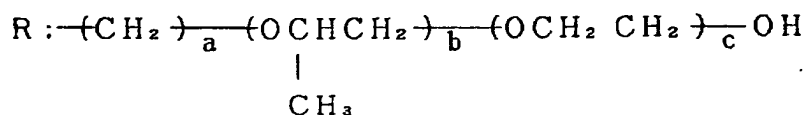
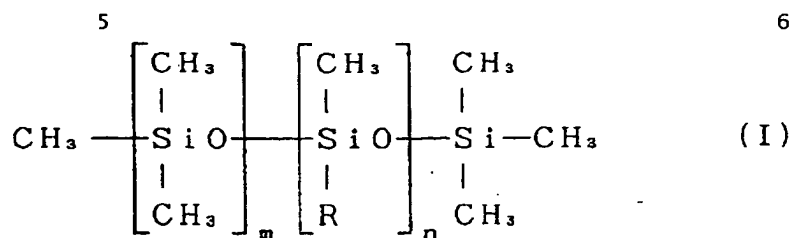
【0015】

30 【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の問題点に鑑みて、優れた耐候性と耐汚染性を併せ持つ被膜用樹脂組成物について鋭意検討を行なった結果、該目的を達成しうるものを見だし、本発明を完成するに至った。

【0016】すなわち、本発明は(A)活性水素を含む官能基を有し、かつ骨格構造の主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有する有機樹脂99.6~50重量部と、

40 (B)一般式(1)

【化2】



〔但し、 m は2～80、 n は2～20、 a は1～6であり、また b は0～40、 c は0～30であり、かつ $b+c$ は1～70であるような数である。(b 、 c は同時に0とはならない。)]で示されるポリアルキレンシリコーン共重合体0.2～20重量部と、(C)活性水素と反応して架橋構造を形成しうるような反応基を分子内に2個以上有する架橋剤0.2～30重量部(総和が100重量部)とからなることを特徴とする被膜用樹脂組成物、(A)成分である有機樹脂中の活性水素を含む官能基がアルコール性水酸基および/またはカルボキシル基を有するビニルモノマーの共重合により導入されている被膜用樹脂組成物、(B)成分であるポリアルキレンシリコーン共重合体がオキシアルキレン含有量の異なる二種以上のポリアルキレンシリコーン共重合体の組み合わせからなる被膜用樹脂組成物、(C)成分である活性水素と反応して架橋構造を形成しうるような反応基を分子内に2個以上含有する架橋剤の反応基が、イソシアネートまたはメチロールメラミンのいずれか、またはこれらの組み合わせである被膜用樹脂組成物を開発することにより上記の目的を達成した。

【0017】本発明の(A)成分の有機樹脂中に活性水素を有する官能基を導入するためにはカルボキシル基、アミノ基、チオール基、シラノール基等の官能基を有するビニルモノマーを共重合して用いることができ、また加水分解、酸化還元付加などにより活性水素を有する官能基を生成させる高分子反応等の手段で導入することも可能である。このうちラジカル重合性不飽和基を有するオルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサンまたはフルオロアルキレンとアルコール性水酸基および/またはカルボキシル基を有するビニルモノマーの共重合が特に好ましい。

【0018】カルボキシル基を有するビニルモノマーの例としては、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリル酸ダイマー、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸等の重合性ビニル基を有

する不飽和カルボン酸類、またアルコール性水酸基を含有するビニルモノマーの例としては、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテル等を挙げることができる。

【0019】本発明における(A)成分の有機樹脂の骨格構造の主鎖および/または側鎖の一部にオルガノシロキサンまたはオルガノシルセスキオキサンからなる結合を導入するには次のような方法が例示しうる。そのひとつは、オルガノシロキサンまたはオルガノシルセスキオキサンの主鎖または側鎖の一部にビニル基等の官能基を有するものを用いて、(A)成分の有機樹脂を構成する他のビニルモノマー等と共重合により(A)成分の有機樹脂を形成する方法である。他の方法はオルガノシロキサンまたはオルガノシルセスキオキサン結合およびアゾ結合を同一分子内に含有する開始剤でいわゆる高分子開始剤(例えば科学と工業、68(3)、98～106

(1994)参照)を予め調製し、この開始剤を用いてラジカル共重合する方法がある。

【0020】本発明における(A)成分の有機樹脂を骨格構造の主鎖および/または側鎖の一部を構成するオルガノシロキサンまたはオルガノシルセスキオキサン結合の側鎖基としては、炭素原子数1～8のアルキル基および/または炭素原子数6～8のアリール基がよく、特にメチル基の含有量が50モル%以上あることが耐久性の観点から好ましい。炭素原子数が前記以上のアルキル基、アリール基では耐久性、特に耐候性が低下し本発明の目的に合致しなくなる。

【0021】本発明における(A)成分の有機樹脂の骨格構造の主鎖または側鎖の一部に含有されるオルガノシロキサンまたはオルガノシルセスキオキサンの数平均分子量(M_n)は300～10万、好ましくは500～2万である。 M_n が300未満では特に耐候性が低下し、 M_n が10万を超えると(A)成分の有機樹脂を構成す

20

30

40

50

る他のビニルモノマーとの相溶性が低下し、均一な組成物の製造が困難になる。

【0022】本発明における(A)成分の有機樹脂の骨格構造の主鎖または側鎖の一部を構成するオルガノシロキサンまたはオルガノシルセスキオキサンの末端は、通常はシラノール基またはアルコキシ基であるが、用途によってはこれをトリメチルシリル化等のキャッピング処理してから用いてもよい。

【0023】本発明における(A)成分の有機樹脂の骨格構造の主鎖または側鎖の一部に含まれるオルガノシロキサンまたはオルガノシルセスキオキサン結合部分の含有量は0.2~30重量%、好ましくは0.5~20重量%であり、0.2重量%未満では耐候性が不充分であり、また30重量%を超えると被膜の機械的強度の点で不充分となる。

【0024】本発明における(A)成分の有機樹脂の骨格構造の主鎖または側鎖の一部にフルオロアルキレンからなる結合を導入するには次のような方法が例示する。ひとつはフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレンおよび四フッ化エチレン等の化合物を(A)成分の有機樹脂を構成する他のビニルモノマーと共重合する方法である。中でも塗料分野において耐候性の点で特に三フッ化塩化エチレンおよび四フッ化エチレンが好ましい。他の方法としてはパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基を一端に有し、他端にエチレン性二重結合を有するモノマーを(A)成分の有機樹脂を構成する他のビニルモノマーと共重合する方法である。

【0025】本発明における(A)成分の有機樹脂の骨格構造の主鎖または側鎖の一部に含まれるフッ素の含有量は、オルガノシロキサンまたはオルガノシルセスキオキサンを含有せずフッ素のみを含有するときは、0.2~30重量%、好ましくは2~20重量%であり、0.2重量%未満では特に耐候性の点で不充分であり、また30重量%を超えると、後に述べるが親水性機能の付与が不満足等の不都合が生じる。

【0026】本発明における(A)成分の有機樹脂を構成する活性水素基を有するビニルモノマー以外の他のビニルモノマーとしては次のようなものが例示する。無論本発明はこれらの例示モノマーになんら限定されるものではない。アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ステアリル等のアクリル酸もしくはメタクリル酸と炭素原子数1~22の一価アルコールとの

エステル；エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブチレン-1のような α -オレフィン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルのようなビニルエーテル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カブロン酸ビニル、ピバリク酸ビニル、カブロン酸ビニルのような脂肪酸ビニルエステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル等のその他のビニルモノマー等が挙げられる。

【0027】本発明の(A)成分において、オルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有する成分と活性水素基を有するビニルモノマーとその他のビニルモノマーとの重量%の比率は、0.2~30:0.2~30:99.6~40であり、好ましくは2~20:2~20:96~60であり、総和は100である。

【0028】オルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含有する成分が0.2重量%未満では本発明の目的とする耐候性の発現が不満足となる。30重量%を超えると一般式(I)の成分の塗膜表面への偏在効果が不充分となり、親水性機能の付与が不満足になるだけでなく、他のビニルモノマーとの相溶性も困難となる。活性水素基を有するビニルモノマーが0.2重量%未満では塗膜の架橋密度が不充分となり、塗膜の力学的特性が不満足となる。一方30重量%を超えると架橋密度が高くなりすぎるために、基材変形に対する塗膜の追随性や衝撃強度が低下する。その他のビニルモノマーが99.6重量%を超えると本発明の目的とする耐候性の発現が不満足となる。40重量%未満では本発明の目的とする塗膜物性(強度、摩耗性、密着性等)をバランス良く共重合組成面で設計することが困難となる。

【0029】本発明において(B)成分として用いられる、一般式(I)で示されるポリアルキレンシリコーン共重合体は、反応性シリコーンオイルの側鎖に脂肪族ポリエーテルが結合した構造を有するものであり、本発明においては被膜用樹脂組成物中で特定の高次構造をとって被膜表面に一部露出し、被膜の表面特性を支配すると推察される。そして該高次構造については鋭意検討中であり、未だ明らかにすることができなかったが、この重合体を配合することにより水に対する接触角が顕著に低下することから、親水性基が表面付近に偏在していると考えられる。

【0030】一般式(I)において、mは2~80、好ましくは10~60であり、2以下では表面付近に一般式(I)の構造のものを偏在させることが難しく、一方80を超えると撥水性が主流となり、親水性の効果が発現しない。nは2~20、好ましくは3~10であり、2未満では親水性の機能が充分でなく、20を超えると表面付近に偏在することが困難となり、やはり親水性の機

能が不満足となる。一般式(1)において、aは1~6であり、1未満または6を超えると耐久性の問題が生じてくる。一般式(1)においてbは0~40、好ましくは0~10であり、40を超えると表面に偏在することが困難になり、親水性の機能が不満足となる。cは0~30、好ましくは0~20であり、30を超えると表面に偏在することが困難となって親水性の機能が不満足となる。またb+cは1~70、好ましくは1~30であり、1以下では親水性の機能が殆ど発現されない。

【0031】一般式(1)で示されるポリアルキレンシリコン共重合体の数平均分子量は300~1000、好ましくは500~3000である。数平均分子量が300未満では親水性付与の効果が充分でなく、1000を超えると本発明の目的とする高次構造の形成がむづかしく耐久性ある親水性の発現が不満足となる。

【0032】なお一般式(1)においてオキシイソプロピレン基とオキシエチレン基はブロック重合体の形式に記載されているが、ランダム重合体でも、あるいは順序を逆にしたブロック重合体であってもよい。また本発明において(C)成分である、活性水素と反応して架橋構造を形成しうる架橋剤としては分子内に2個以上含有する化合物であり、そのような架橋構造を形成しうるような架橋性反応基としては次のようなものが例示される。エポキシ基、イソシアネート基、メチロールメラミン基、オキサゾリン基、アシルカーバメート基、β-ヒドロキシカーバメート基、メチロール化アミノ基、アセタール基、アミドグリコレートエーテル基、アセトアセトキシ基、または酸無水物基。このうちイソシアネート基、メチロールメラミン基が特に好ましい。(C)成分としては2種以上の化合物であってもよい。

【0033】本発明において、(A)成分、(B)成分、(C)成分の各重量%の比率は好ましくは99.6~50:0.2~20:0.2~30であり、その総和は100である。(A)成分が99.6重量%を超えると本発明の目的の一つである塗膜面への親水性機能の付与が不満足となる。50重量%未満では強度、密着性等のバランスのとれた塗膜物性を材料組成面で設計することが困難となる。(B)成分が0.2重量%未満では塗膜面への親水性機能の付与が不満足となる。20重量%を超えるとバランスのとれた塗膜物性材料で設計することが困難となるだけでなく、構成材料間の相溶性も失われるため、塗膜の白化が起り、また塗膜の平滑性、鮮映性も不満足となる。(C)成分が0.2重量%未満では塗膜の架橋密度が不十分となり、塗膜の力学的特性が不満足となる。一方、30重量%を超えると架橋密度が高くなりすぎるために、基材変形に対する追随性や衝撃強度が低下する。

【0034】本発明においては、(B)成分による親水性付与の効果を更に高めるとともに、その効果を持続性

あるものにするために以下のような方法をとることが望ましい。そのひとつは、ポリアルキレンシリコン共重合体として、オキシアルキレン含有量の異なる二種以上のポリアルキレンシリコン共重合体を組み合わせて用いることであり、n(b+c)が30未満と30を超えるものを組み合わせて用いる。より好ましくは15未満のものと30を超えるものを組み合わせて用いる。こうすることでただ一種類のポリアルキレンシリコン共重合体を用いるときよりは親水性のレベルも向上し、耐久性試験を行なったときの親水性の持続性も高められることとなり、先に述べた高次構造の形成がより促進されていると推察される。

【0035】本発明の被膜用樹脂組成物には、増量材、増粘剤、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤等を加えたいわゆる塗料組成物として使用することが可能である。また上記のような樹脂組成物を使用するに際しては、作業性を良好ならしめるために各種の溶剤または反応性希釈剤を併用することもできる。溶剤としてはプロパノール、ブタノール等のアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類等が挙げられる。勿論これらの溶剤は二種以上を混合して使用してもよい。

【0036】本発明の被膜用樹脂組成物は成型材料、シート類の原料としても使用できるが、物品、車両、建築物等の表面のコーティング、塗料用ベースレジンとして特に有用である。このとき樹脂組成物を三次元硬化させるには活性水素を含む官能基と架橋剤との種類に応じて適切な架橋・硬化方法、架橋・硬化条件を選定すればよい。二、三例を挙げるならば活性水素を含む官能基がアルコール性水酸基であって、架橋剤がポリイソシアネートであるならば二液の常温または加熱硬化の両方が選択でき、架橋剤がメチロールメラミンであるときは加熱硬化となる。また架橋性反応基がカルボキシル基であって、架橋剤がエポキシであるならば一液または二液の加熱硬化方式となる。

【0037】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の各物性値は下記の方法に従って測定した。

【0038】(測定法)

〔表面硬度〕塗料用鉛筆引っかき試験機を用いて、JIS K5401に準じて測定した。

〔耐候性〕JIS B7753の規定に従い、カーボンアークサンシャインウエザーメーター試験を行なった。2000時間後の試験体の表面を観察し、試験前のもの

と比較観察して評価した。

〔耐水性〕試験片を80℃の水の中に浸漬し、24時間後の表面の状態を観察すると共に、表面抵抗値、帯電圧の半減期を測定した。

〔耐汚染性〕建設省土木研究所 片脇氏らが第16回鉄構塗装技術討論会予稿集21頁(1993)に報告している試験方法に従って行なった。概略試験方法を紹介すると、JSTMJ7602T-1992に規定される試験機を用いて、下記に組成を示す試験用標準汚染液を寸法100mm×200mmの塗装した試験片表面に先ず

前処理として、30回流下させ、40℃で6分乾燥させる。ついで流下、乾燥を10サイクル行なった後、試験片の明度差(ΔL*)を測定する。

〔水に対する接触角〕接触角計CA-DTA(協和界面

科学株式会社製)を使用して測定した。

〔0039〕(A成分の合成)

〔メタクリル反応性ポリメチルシルセスキオキサン(の合成)〕温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けた2リットルのフラスコに、 γ -メタクリロキシプロピルトリメキシラン50g(0.2モル)、メチルトリエトキシシラン445g(2.5モル)、フェニルトリメトキシシラン20g(0.1モル)、塩酸0.002モル、水108g(6モル)を仕込み、フラスコ内の温度を60℃まで昇温し、攪拌しながら3時間保持した。続いて70℃に昇温して1時間反応させた後、KOH水溶液0.004モルを滴下し、更に2時間反応させた後中和し、水、トルエンを用いてイオン性物質を除去後、ロータリーエバポレーターを使用して溶剤、水等を除去したところ、25℃の粘度が1450cpsの粘稠な液体が定量的に得られた。

〔0040〕このもののGPC曲線は単一のピークとなり、モノマーに由来する残存ピークは全く見られない。従って、モノマーは完全に共縮合していると見られ、側鎖のメチル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、フェニル基のモル比は原料モル比に由来し、25:2:1であった。

〔0041〕またこのものは蒸気圧測定による分子量(Mn)は3200であり、これとシリル化による測定データとから算出すると側鎖および末端の水酸基とアルコキシ基の合計量は一分子当たり5.4個であった。そこで遊離の側鎖および末端の水酸基とアルコキシ基との合計量が1.3個となるように以下のようにしてシリル化を行なった。上記の粘稠な液体の一定量を取り、ヘキサメチルジシロキサンの所定量と少量の塩酸を加え、5

0℃、pH4で2時間反応させ、中和後前述した同様な精製操作を行ない、本発明に用いられるビニル基を有するポリメチルシルセスキオキサンを得た。これをポリマーPとする。

〔0042〕〔(A)-1成分の合成〕温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けた2リットルのフラスコに、以下の組成物を入れ、窒素気流中、還流しながら(85℃)5時間反応せしめたところ、ジェルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による反応率は99%となった。

ポリマーP	5重量部
メタクリル酸メチル	21重量部
メタクリル酸n-ブチル	11重量部
アクリル酸2-エチルヘキシル	11重量部
メタクリル酸ヒドロキシエチル	12重量部
ト-ブチルドデカンチオール	2重量部
アゾビスイソブチロニトリル	1重量部
酢酸エチル	70重量部

こうして数平均分子量19,000、重量平均分子量75,000のポリマーA-1が得られた。この分散(重量平均分子量/数平均分子量)は通常のポリマーのデータに比較すると相当に大きく、その理由としては上記のポリマーPが平均で2官能性であり、ポリマー中でオルガノシルセスキオキサンは主として橋かけ構造をなし、全体として網状に近い構造をとっているものが多いと推定される。

〔0043〕〔(A)-2成分の合成〕(A)-1成分の合成において、ポリマーPにかえて両末端メタクリル変性ジメチルオルガノポリシロキサン(信越化学工業X-22-164B分子量3200)を用いる以外は

(A)-1成分の合成と同じ操作、処方により数平均分子量13,000、重量平均分子量58,000のポリマーA-2が得られた。

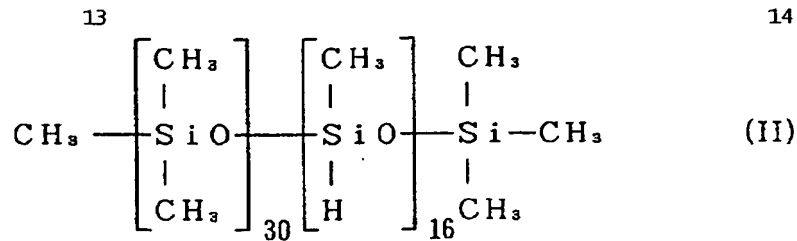
〔0044〕〔(A)-3成分〕市販フッ素樹脂を用いた。(旭硝子 ルミフロンLF-200)

このものはフルオロエチレンとビニルエーテルとの共重合体であり、水酸基価は32(mgKOH/g・ワニス)、数平均分子量は約8,000、重量平均分子量19,000である。

〔0045〕(B成分の合成)

〔(B)成分の合成〕温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けた0.5リットルのフラスコに、キシレン80g、一般式(II)

〔化3〕



に示すような構造のオルガノポリシロキサン100g
(0.031モル)、アリルアルコール28.8gを入
れ、白金を触媒として用い、フラスコ内の温度を60℃
まで昇温し、攪拌しながら3時間保持した。次いでこの
ものを温度計、攪拌装置、還流冷却器を取り付けた0.
5リットルのステンレス製オートクレーブに移し、トリ
エチルアミン0.5gを添加した後、オキシエチレン1
75gを吹き込んで60℃×1.5時間反応せしめた
後、エバポレーターを用いて溶剤を除去し、一般式
(I)において、m=30、n=16、a=3、b=
0、c=8であるようなポリアルキレンシリコンB-
1を合成した。また、同様の手法を用い原料の反応モル
比等を変えて、表1に示すようなB-2からB-11ま
での各種アルキレンシリコンを合成した。

【0046】(C成分)

*

ポリマーA-1	47重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-2	3重量部
架橋剤 (C)-1	10重量部
硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート	0.1重量部
酢酸ブチル	20重量部
キシレン	20重量部

この硬化被膜の性能評価結果を表2に示す。

【0048】実施例2

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外※

ポリマーA-2	46.5重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-1	3重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-3	0.5重量部
架橋剤 (C)-1	10重量部
硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート	0.1重量部
酢酸ブチル	20重量部
キシレン	20重量部

【0049】実施例3

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外★

ポリマーA-3	47重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-6	3重量部
架橋剤 (C)-1	10重量部
硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート	0.1重量部
酢酸ブチル	20重量部
キシレン	20重量部

【0050】実施例4

ステンレス板(SUS-304、0.6mm厚さ)表面

10* [(C)-1成分]

ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート
スミジュールN-3500 (住友バイエル社製品)

[(C)-2成分]

ブタノール変性メラミン樹脂

ユーバン 61

(三井東圧化学製品)

【0047】実施例1

磷酸亜鉛処理した鋼板(0.8mm厚さ)に白エナメル
ウレタン樹脂塗料(ウレタンカラー、エスケー化研株式
会社製品)を乾燥膜厚が20μmになるように塗装後、
室温で3日間放置し基材を作成した。次に下記成分を均
一に混合し、上述の基材表面に乾燥後膜厚が20μmに
なるように塗装後、室温で一昼夜放置後50℃、2時間
の加熱硬化を行なった。

※は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得
た。この硬化被膜の性能評価結果を表2に示す。

★は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得
た。この硬化被膜の性能評価結果を表2に示す。

に、下記成分を均一に混合した塗料を乾燥後膜厚が20
μmになるように塗装後、250℃、2分間の加熱硬化

を行なった。

ポリマーA-1	56.5重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-4	3重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-5	0.5重量部
架橋剤 (C)-2	10重量部
硬化促進剤 バラトルエンスルホン酸	0.1重量部
エリレングリコールモノブチルエーテル	15重量部
シクロヘキサノン	15重量部

実施例により得られた硬化被膜の性能評価結果を表2に示す。

* 実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得た。

【0051】比較例1

ポリマーA-1	50重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-2	0.05重量部
架橋剤 (C)-1	10重量部
硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート	0.1重量部

この硬化被膜の性能評価結果を表2に示す。

※は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得た。

【0052】比較例2

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外※

ポリマーA-1	50重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-2	0.05重量部
架橋剤 (C)-1	10重量部
硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート	0.1重量部
酢酸ブチル	20重量部
キシレン	20重量部

この硬化被膜の水に対する接触角は99度と高く、ポリアルキレンシリコンコポリマーを含まない場合の接触角99度にほとんど等しく、ポリアルキレンシリコンコポリマー複合効果が認められなかった。

★【0053】比較例3

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得た。

ポリマーA-1	39.5重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-2	15重量部
架橋剤 (C)-1	8.5重量部
硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート	0.1重量部
酢酸ブチル	20重量部
キシレン	20重量部

この硬化被膜は基材との密着性に問題があり、耐水性試験の途中段階、すなわち80℃で2時間浸漬したときに被膜が基板から剥離してしまったため、その他の被膜物の測定を中止した。

☆【0054】比較例4

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得た。

ポリマーA-1	47重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-7	3重量部
架橋剤 (C)-1	10重量部
硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート	0.1重量部
酢酸ブチル	20重量部
キシレン	20重量部

この硬化被膜の水に対する接触角は99度と高く、ポリアルキレンシリコンコポリマーを含まない場合の接触角99度に等しく、ポリアルキレンシリコンコポリマー複合効果が全く認められなかった。

◆【0055】比較例5

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外は全て実施例1と同様の操作、処置により硬化被膜を得た。

ポリマーA-1	47重量部
ポリアルキレンシリコンコポリマーB-8	3重量部

17

架橋剤 (C) - 1
 硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート
 酢酸ブチル
 キシレン

10重量部
 0.1重量部
 20重量部
 20重量部

この硬化被膜の水に対する接触角は52度と低かったが、耐水試験後では92度と高くなり、表面にアルキレンシリコーンが単に分離偏折しているだけで、被膜の耐久性がないことが判明したため、その他の被膜物性の測定を中止した。

*

ポリマーA-1
 ポリアルキレンシリコーンコポリマーB-9
 架橋剤 (C) - 1
 硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート
 酢酸ブチル
 キシレン

47重量部
 3重量部
 10重量部
 0.1重量部
 20重量部
 20重量部

この硬化被膜の水に対する接触角は98度と高く、ポリアルキレンシリコーンコポリマーを含まない場合の接触角99度にほとんど等しく、ポリアルキレンシリコーンコポリマー複合効果が全く認められなかった。

※

*【0056】比較例6

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得た。

※【0057】比較例7

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得た。

ポリマーA-1
 ポリアルキレンシリコーンコポリマーB-10
 架橋剤 (C) - 1
 硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート
 酢酸ブチル
 キシレン

47重量部
 3重量部
 10重量部
 0.1重量部
 20重量部
 20重量部

この硬化被膜の水に対する接触角は97度と高く、ポリアルキレンシリコーンコポリマーを含まない場合の接触角99度にほとんど等しく、ポリアルキレンシリコーンコポリマー複合効果が全く認められなかった。

★

★【0058】比較例8

実施例1における上塗り塗膜成分を下記組成とする以外は全て実施例1と同様の操作、処方により硬化被膜を得た。

ポリマーA-1
 ポリアルキレンシリコーンコポリマーB-11
 架橋剤 (C) - 1
 硬化促進剤 ジブチル錫ジラウレート
 酢酸ブチル
 キシレン

47重量部
 3重量部
 10重量部
 0.1重量部
 20重量部
 20重量部

この硬化被膜の水に対する接触角は96度と高く、ポリアルキレンシリコーンコポリマーを含まない場合の接触角99度にほとんど等しく、ポリアルキレンシリコーン

コポリマー複合効果が全く認められなかった。

【0059】

【表1】

試作したアルキレンシリコンの性状

	樹脂No.	m	n	a	b	c	n (b+c)	OH価 mgKOH/g	Mn
実施例	B-1	30	16	3	0	8	128	91	9800
	B-2	60	4	3	30	10	160	32	7000
	B-3	40	6	3	0	2	12	78	4300
	B-4	20	2	3	12	0	24	35	3200
	B-5	40	4	3	12	0	48	36	6300
	B-6	10	3	3	0	20	60	44	3800
比較例	B-7	100	80	3	12	20	2560	31	143000
	B-8	100	1	3	0	9	9	7	8000
	B-9	0	30	3	0	10	300	100	16800
	B-10	20	4	3	50	0	200	47	4800
	B-11	20	4	3	0	40	160	62	3600

【0060】

* * [表2]

硬化被膜の性能評価試験の結果

	(A) 有機樹脂	(B) シリコン共重合体	(c) 硬化剤	表面鉛筆硬度	耐候性 2000hr後評価	耐水性	水に対する 接触角	耐汚染性 ΔL
実施例1	A-1	B-2	C-1	H	異常無し	良好	79	4.0
実施例2	A-2	B-1+B-3	C-1	H	異常無し	良好	75	3.2
実施例3	A-3	B-6	C-1	H	異常無し	良好	77	3.5
実施例4	A-1	B-4+B-5	C-2	2H	異常無し	良好	78	3.8
比較例1	A-1	B-2	C-1	H	異常無し	良好	99	10.5

【0061】

【発明の効果】本発明の被膜用樹脂組成物によって、オルガノシロキサン、オルガノシルセスキオキサン、フルオロアルキレンからなる結合の一種または二種以上を含む有機樹脂に、その本来の特徴である高耐候性を損

※なうことなく、親水性機能を付与することができ、その結果として低汚染性の特徴も具備させることが可能となる。従って、本発明の被膜用樹脂組成物は特に土木、建築、車両等の屋外用途の塗料に広く応用することが期待しうる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09D 201/10

識別記号

PDP

庁内整理番号

F1

C09D 201/10

技術表示箇所

PDP

(72)発明者 鴨居 徳俊

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1昭和電
工株式会社総合研究所内

(72)発明者 松岡 正己

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1昭和電
工株式会社総合研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)